

囑託人溝部孝彦は、本公証人の面前で、別添文書に署名した。

よって、これを認証する。

平成17年 12 月 19 日、本公証人役場において
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 霞ヶ関公証
東京法務局所属

公 証 人
Notary

戸田 信久
TOICHI FUJIWARA

証 明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、
真実のものであることを証明する。

平成17年 12 月 19 日

東京法務局長

戸田 信久

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN
This public document
2. has been signed by TOICHI FUJIWARA
3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
4. bears the seal/stamp of TOICHI FUJIWARA
Certified
5. at Tokyo
6. DEC 19 2005
7. by the Ministry of Foreign Affairs
8. 05- NO 036153
9. Seal/stamp:
10. Signature



Kazutoyo OYABE

For the Minister for Foreign Affairs

DECLARATION

I, Takahiko MIZOBE, residing at 902, 3-1-8, Sendagaya, Shibuya-ku, Tokyo, Japan, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. That I am well acquainted with the Japanese and English languages, and
2. That the attached English document is a true, correct and full translation into the English language of Japanese patent application No. 2002-46121 filed on February 22, 2002, the priority, a copy of which is hereto attached:
3. That I have made the translation to the best of my knowledge and belief; and
4. That I make this solemn declaration conscientiously, believing the same to be true and correct.

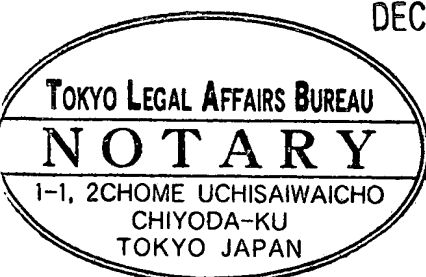
on the date of December 19, 2005

This is to certify that this document
was subscribed before me by the above-named
person(s) on this day.

DEC 19 2005

Takahiko Mizobe

By Takahiko MIZOBE



Toichi Fujiwara
TOICHI FUJIWARA
NOTARY

Patent Office
Japanese Government

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: February 22, 2002

Application Number: patent application No. 2002-46121
[ST. 10/C]: [JP2002-46121]

Applicant: Kao Corporation

Dated November 8, 2002

Commissioner,

Japan Patent Office

Mr. Shinichro OHTA

Shusho No.

Shushotoku 2002-3088081

[Designation of the Document]	Patent Application
[Reference Number]	102K0029
[Application Date]	February 22, 2002
[Addressee]	Commissioner of the Patent Office
[IPC]	C11D 3/37
[Inventor]	
[Address or Residence]	c/o Kao Corporation, Research Laboratories, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama
[Name]	Shin AIHARA
[Inventor]	
[Address or Residence]	c/o Kao Corporation, Research Laboratories, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama
[Name]	Yosuke KOMATSU
[Inventor]	
[Address or Residence]	c/o Kao Corporation, Research Laboratories, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama
[Name]	Kazunori TSUKUDA
[Inventor]	
[Address or Residence]	c/o Kao Corporation, Research Laboratories, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama
[Name]	Seiichi MIYANAGA
[Inventor]	
[Address or Residence]	c/o Kao Corporation, Research Laboratories, 1334, Minato,

	Wakayama-shi, Wakayama
[Name]	Kenichi SHIBA
[Applicant]	
[Identification Number]	000000918
[Name]	Kao Corporation
[Agent]	
[Identification Number]	100063897
[Patent Attorney]	
[Name]	Kaoru FURUYA
[Telephone Number]	03(3663)7808
[Elected Agent]	
[Identification Number]	100076680
[Patent Attorney]	
[Name]	Takahiko MIZOBE
[Elected Agent]	
[Identification Number]	100087642
[Patent Attorney]	
[Name]	Satoshi FURUYA
[Elected Agent]	
[Identification Number]	100091845
[Patent Attorney]	
[Name]	Shinji MOCHIDA
[Elected Agent]	

[Identification Number]	100098408	
[Patent Attorney]		
[Name]	Kazumasa YOSHITSUNE	
[Designation of the Payment]		
[Number of the Deposit]	010685	
[Amount of the Payment]	21,000yen	
[List of the Exhibit]		
[Name of the Subject]	Specification	1
[Name of the Subject]	Abstract	1
[Request of the proof]	yes	

[Document name] Description

[Title of the invention] ANTIFOULING DETERGENT FOR HARD SURFACES

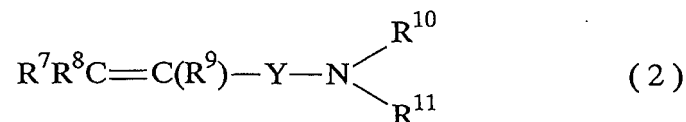
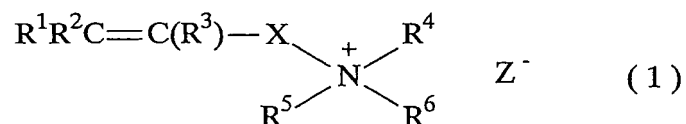
[Claims]

[Claim 1]

An antifouling detergent for hard surfaces, which comprises a polymer having a weight-average molecular weight of 1,000 to 100,000 wherein (a) a monomer unit having, in the molecule, at least one group selected from amino groups and quaternary ammonium groups is contained in an amount of 10 to 100 mol-% relative to the whole monomer units.

[Claim 2]

The antifouling detergent for hard surfaces as claimed in Claim 1, in which the monomer unit having at least one group selected from amino groups and quaternary ammonium groups is derived from a compound represented by the formula (1) below and/or a compound represented by the formula (2) below,



wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , R^8 and R^9 each represent a hydrogen atom, a hydroxyl group or a C_{1-3} alkyl group; each of X and Y is a group selected from a C_{1-12} alkylene group, $-\text{COOR}^{12}-$, $-\text{CONHR}^{12}-$, $-\text{OCOR}^{12}-$

and $-R^{13}-OCO-R^{12}-$ whereupon R^{12} and R^{13} each represent a C_{1-5} alkylene group; R^4 represents a C_{1-3} alkyl group, a C_{1-3} hydroxyalkyl group or $R^1R^2C=C(R^3)-X-$; R^5 represents a C_{1-3} alkyl group, a C_{1-3} hydroxyalkyl group or a benzyl group; R^6 represents a C_{1-10} alkyl group which may be substituted with a hydroxy group, a carboxyl group, a sulfonate group or a sulfate group, or a benzyl group, provided that when R^6 is an alkyl group, a hydroxyalkyl group or a benzyl group, Z^- represents an anion and when R^6 contains a carboxyl group, a sulfonate group or a sulfate group, Z^- is absent, but these groups of R^6 are anions; R^{10} represents a hydrogen atom, a C_{1-3} alkyl group, a C_{1-3} hydroxyalkyl group or $R^7R^8C=C(R^9)-Y-$; and R^{11} represents a hydrogen atom, a C_{1-3} alkyl group or a C_{1-3} hydroxyalkyl group.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Technical field of the invention]

This invention relates to a detergent which has a soil-preventing effect to hard surfaces, which has antifouling performance capable of preventing fouling and easily removing fouling on hard surfaces and in particular to an antifouling detergent for hard surfaces, which can be used generally in a house, particularly in a wall, floor, instruments and devices in a kitchen, a bathroom, a toilet and a washstand, especially inside a toilet bowl in order to prevent fouling and to easily remove fouling.

[0002]

[Prior arts and problems to be solved by the invention]

Surfaces of various living articles can be easily stained harmfully by fouling, for example, soils, deposition, dirt and so on. To remove fouling, various detergents have been developed and examined to enhance their detergency. By these efforts, many means have been proposed in order to remove hard fouling.

[0003]

While detergents excellent in removability of fouling have been developed, there are a large number of developed techniques such as techniques of preventing fouling and techniques of facilitating removal of fouling by treatment (hereinafter referred to as antifouling techniques), and techniques applied as detergents have been found. For example, JP-A 2001-181353, JP-A 2001-271094 and JP-A 2001-181601 disclose an antifouling detergent using an amphoteric polymer compound. JP-A 9-169995 discloses a toilet bowl antifouling detergent using a specific cationic polymer compound. Further, JP-A 7-102299 discloses a foaming type of toilet bowl detergent comprising dimethyldiallylammonium chloride/acrylamide copolymer.

[0004]

In the techniques disclosed in these publications, polymer compounds having cationic groups are adsorbed onto hard surfaces to exhibit their antifouling effect, and they exhibit an excellent antifouling effect at an initial stage. However, it was found that during repeated use for a long term, there occurs the phenomenon of so-called re-deposition wherein hard surfaces are easily fouled adversely, and there is demand for

solving this problem.

[0005]

The object of this invention is to provide an antifouling detergent for hard surfaces, which can be used in a home to give excellent antifouling performance in washing of hard surfaces in a toilet, a bathroom and a kitchen without causing re-deposition even in repeated use.

[0006]

[Means to solve the problem]

The present invention provides an antifouling detergent for hard surfaces, which comprises a polymer [hereinafter "component (a)"] having a weight-average molecular weight of 1,000 to 100,000 wherein a monomer unit having, in molecule (a), at least one group selected from amino groups and quaternary ammonium groups is contained in an amount of 10 to 100 mol-% relative to the whole monomer units.

[0007]

[Embodiment of the invention]

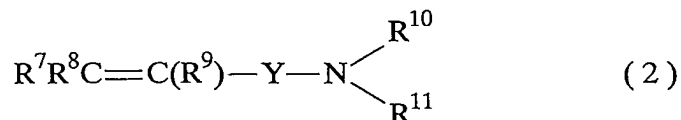
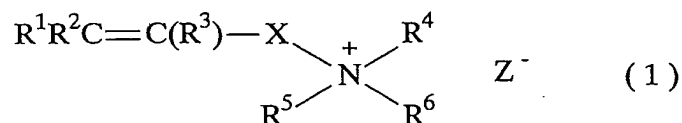
The component (a) used in this invention is a polymer containing a monomer unit (hereinafter referred to as monomer unit A) derived from a monomer which represented by the formula (1) or (2) mentioned below and having a weight-average molecular weight of 1,000 to 100,000, preferably 1,000 to 80,000, more preferably 2,000 to 80,000, even more preferably 5,000 to 60,000. If the weight-average molecular weight is below the range of this invention, a satisfactory antifouling effect cannot be achieved, while if the molecular weight exceeds the range of

this invention, re-deposition occurs easily after repeated use so that while the antifouling detergent exhibits an excellent antifouling effect at an initial stage, fouling easily occurs after repeated use. This fouling phenomena is significant particularly in toilet bowl. When the polymer has a high molecular weight, the polymer is deposited on hard surfaces interacting with soil, which may adversely facilitate fouling. The weight-average molecular weight is determined by gel permeation chromatography using polyethylene glycol as standards with a mixed solvent of acetonitrile and water (phosphate buffer) as an eluent.

[0008]

The monomer used for constituting the monomer unit A is at least one member selected from a compound of the formula (1) below and a compound of the formula (2) below.

[0009]



[0010]

wherein R¹, R², R³, R⁷, R⁸ and R⁹ each represent a hydrogen atom, a hydroxyl group or a C₁₋₃ alkyl group; each of X and Y is a group selected from a C₁₋₁₂ alkylene group, -COOR¹²-, -CONHR¹²-, -OCOR¹²- and -R¹³-OCO-R¹²- whereupon R¹² and R¹³ each represent a C₁₋₅

alkylene group; R^4 represents a C_{1-3} alkyl group, a C_{1-3} hydroxyalkyl group or $R^1R^2C=C(R^3)-X-$; R^5 represents a C_{1-3} alkyl group, a C_{1-3} hydroxyalkyl group or a benzyl group; R^6 represents a C_{1-10} alkyl group which may be substituted with a hydroxy group, a carboxyl group, a sulfonate group or a sulfate group, or a benzyl group, provided that when R^6 is an alkyl group, a hydroxyalkyl group or a benzyl group, Z^- represents an anion and when R^6 contains a carboxyl group, a sulfonate group or a sulfate group, Z^- is absent, but these groups of R^6 are anions; the anion represented by Z^- includes, for example, a halogen ion, a sulfate ion, a C_{1-3} alkyl sulfate ion, an aromatic sulfonate ion which may be substituted with a C_{1-3} alkyl group, and a hydroxy ion; R^{10} represents a hydrogen atom, a C_{1-3} alkyl group, a C_{1-3} hydroxyalkyl group or $R^7R^8C=C(R^9)-Y-$; and R^{11} represents a hydrogen atom, a C_{1-3} alkyl group or a C_{1-3} hydroxyalkyl group.

[0011]

Specifically, the compound of the formula (1) is preferably acryloylamino(or methacryloylamino)alkyl(C1 to C5)-N,N,N-trialkyl(C1 to C3)quarternary ammonium salt, acryloyloxy(or methacryloyloxy)alkyl(C1 to C5)-N,N,N-trialkyl(C1 to C3)quaternary ammonium salt, N-(ω -alkenyl(C2 to C10))N,N,N-trialkyl(C1 to C3)quaternary ammonium salt, N,N-di(ω -alkenyl(C2 to C10))N,N-dialkyl(C1 to C3) quarternary ammonium salt, particularly preferably a diallyldimethylammonium salt.

[0012]

Specifically, the compound of the formula (2) is preferably acryloylamino(or methacryloylamino)aminoalkyl(C1 to C5)-N,N-dialkyl(C1 to C3) amine, acryloyl(or methacryl)oxyalkyl(C1 to C5)-N,N-dialkyl(C1 to C3) amine, N-(ω -alkenyl(C2 to C10))-N,N-dialkyl(C1 to C3)amine, N,N-di(ω -alkenyl(C2 to C10))amine, N,N-di(ω -alkenyl(C2 to C10))-N-alkyl(C1 to C3)amine, allylamine, diallylmethylamine or diallylamine, particularly preferably allylamine, diallylmethylamine, diallylamine, dimethylaminopropylacrylamide(or methacrylamide) or dimethylaminoethyl acrylate(or methacrylate). The monomer unit A is contained in a ratio of 10-100 mol-%, preferably 20-100 mol-%, more preferably 30-90 mol-%, to the whole monomers.

[0013]

The component (a) in this invention may be either a polymer comprising only the monomer unit A (which may be plural kinds of monomers) or a copolymer comprising the monomer unit A (which may be plural kinds of monomers) and another monomer unit (hereinafter referred to as monomer unit B). In the later case, the monomer units A and monomer units B (which may be plural kinds of monomers) may be arranged either in a block, alternating, periodic, statistical (including random) or a graft manner.

[0014]

The copolymer consisting of the monomer unit A and monomer unit B can be obtained, for example, by copolymerizing their corresponding monomers, respectively. In this case, the

monomer unit B is preferably a monomer unit derived from a monomer selected from the monomer groups (i) to (v) below, more preferably a monomer unit derived from a monomer described in (i) to (iii) or (v), still more preferably a monomer unit derived from a monomer in (i), (ii) or (v) in respect of the antifouling effect, most preferably a monomer unit derived from a monomer in (i), among which acrylic acid or sodium or potassium salts thereof, methacrylic acid or sodium or potassium salts thereof, and maleic acid or sodium or potassium salts thereof are preferable. Here, a counterion for the monomer unit derived from a monomer in (i) may be a cationic-group moiety of the polymer containing the counterion. A monomer unit derived from a monomer in (v) is preferably used to prevent corrosion of metal materials, and a copolymer containing monomer units derived from monomers in (i) and (v) is particularly preferable because this copolymer meets both antifouling performance and prevention of corrosion.

[0015]

(i) An anionic group-containing compound selected from acrylic acid or salts thereof, methacrylic acid or salts thereof, maleic acid or salts thereof, maleic anhydride, styrene sulfonate, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid or salts thereof, allyl sulfonate, vinyl sulfonate, methallyl sulfonate, sulfopropyl methacrylate and mono- ω -methacryloyloxyalkyl (C1 to 12) phosphate.

[0016]

(ii) An amide group-containing compound selected from

acryl(or methacryl)amide, N,N-dimethylaminopropylacryl(or methacryl)amide, N,N-dimethylacryl(or methacryl)amide, N,N-dimethylaminoethylacryl(or methacryl)amide, N,N-dimethylaminomethylacryl(or methacryl)amide, N-vinyl-2-caprolactam, and N-vinyl-2-pyrrolidone.

(iii) An ester group-containing compound selected from alkyl(C1 to C5) acrylate(or methacrylate), 2-hydroxyethyl acrylate(or methacrylate), N,N-dimethylaminoalkyl(C1 to 5) acrylate(or methacrylate), and vinyl acetate.

(iv) A compound selected from ethylene, propylene, n-butylene, isobutylene, n-pentene, isoprene, 2-methyl-1-butene, n-hexene, 2-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 2-ethyl-1-butene, styrene, vinyl toluene, α -methyl styrene, ethylene oxide, propylene oxide, 2-vinyl pyridine and 4-vinyl pyridine.

(v) Sulfur dioxide.

[0017]

The polymer having the monomer unit A and monomer unit B may be obtained not only by the copolymerizing method described above but also by graft polymerization of the monomers in (i) to (v), particularly preferably the monomers in (i) and (ii), with a polymer containing the monomer unit A. Alternatively, the polymer may be obtained by graft polymerization of the monomers of the formula (1) and/or (2) above with a polymer containing the monomers in (i) to (v), or by graft polymerization of the monomer of the formula (2) with a polymer containing the monomers in (i) to (v), particularly a polymer

containing the monomers in (i) and (ii), and then converting the resulting graft polymer into its corresponding quaternary product.

[0018]

The polymer constituting the component (a) in this invention may be obtained by any kind of polymerization procedures, preferably by radical polymerization. It can be carried out in a bulk, solution or emulsion system. The radical polymerization may be initiated by heating, or alternatively by adding radical initiator, for example, an azo-type initiator such as 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride and 2,2'-azobis(N,N-dimethyleneisobutylamidine) dihydrochloride, hydrogen peroxide, an organic peroxide such as benzoyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, methyl ethyl ketone peroxide and perbenzoic acid, a persulfate such as sodium persulfate, potassium persulfate and ammonium persulfate, and a redox initiator such as hydrogen peroxide-Fe³⁺ may be used, or the polymerization may be initiated by photo irradiation in the presence or absence of a photosensitizer or by radiation.

[0019]

The component (a) in this invention may be a mixture of polymers selected from a homopolymer of the monomer unit A and a copolymer of the monomer units A and B. As the production method, reference can be made of a method described in JP-B 53-25599.

[0020]

The component (a) in this invention is more preferably

the one having the monomers A and B in an amount of 50 to 100 mol-% relative to the whole monomer units, most preferably the one wherein the molar ratio of monomer unit A/[monomer unit A + monomer unit B] is 0.3 to 0.99, particularly 0.4 to 0.95, more preferably 0.5 to 0.9.

[0021]

The antifouling detergent for hard surfaces in this invention may contain another water-soluble polymer in addition to the component (a) insofar as the antifouling performance is not significantly inhibited.

[0022]

The component (a) is contained in an amount of preferably 0.01 to 35 mass-%, more preferably 0.02 to 25 mass-%, in the antifouling detergent for hard surfaces in this invention, and when the hard surface is washed by a spraying method of using a spray device such as a trigger or an aerosol or by a applying method, the concentration of the component (a) is 0.01 to 10 mass-%, more preferably 0.02 to 5 mass-%, still more preferably 0.05 to 2 mass-%. On the other hand, when an automatic toilet bowl cleaner that can feed a suitable amount of a detergent to water in a toilet tank by arranging the device in the tank or in an arbitrary water-feeding passage is used in a method of washing with water in a toilet tank, the component (a) is contained in an amount of 2 to 35 mass-%, more preferably 3 to 25 mass-%, still more preferably 4 to 15 mass-%. The concentration of the component (a) in the tank is preferably 0.05 to 15 ppm (ratio by mass; this applies hereinafter), more

preferably 0.1 to 10 ppm.

[0023]

The pH value of the antifouling detergent of this invention at 20°C is preferably 2 to 12, more preferably 3 to 11, particularly preferably 5 to 8 for the antifouling detergent effect. As the pH adjusting agent, acidic agents, for example, inorganic acids such as hydrochloric acid and sulfuric acid, organic acids such as citric acid, succinic acid, malic acid, fumaric acid, tartaric acid, malonic acid and maleic acid, and alkali agents, for example, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonia or derivatives thereof, amine compounds such as monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine, and sodium carbonate and potassium carbonate, can be used alone or as a mixture thereof. Further, these acid agents and alkali agents may be combined for use as a buffer system.

[0024]

A surfactant (hereinafter referred to as component (b)) is contained preferably in the antifouling detergent for hard surfaces in this invention for the purpose of improving the antifouling detergent effect and for the purpose of conferring an ability to foam in improving adhesion and a feel of the detergent effect during use. As the surfactant, at least one member selected from an anionic surfactant, a nonionic surfactant, a cationic surfactant and an amphoteric surfactant is preferable.

[0025]

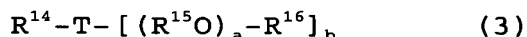
Preferable examples of the anionic surfactant include

alkylbenzenesulfonates, alkanesulfonates, α -olefin sulfonates, alkyl sulfates, polyoxyethylene (average number of molecules added: 1 to 10) alkyl ether sulfates and polyoxyethylene (average number of molecules added: 1 to 10) alkyl ether acetates, all of which have C_{8-18} alkyl groups, among which alkylbenzenesulfonates having C_{10-15} alkyl groups, alkyl sulfonates having C_{8-14} alkyl groups, and polyoxyethylene (average number of molecules added: 1 to 5) alkyl ether sulfates having C_{10-14} alkyl groups. The salts thereof are preferably sodium or potassium salts.

[0026]

As the nonionic surfactant, the compound of the formula (3) below and/or the compound of the formula (4) below are preferable in respect of the antifouling detergent effect.

[0027]



wherein R^{14} represents a C_{8-20} , preferably C_{10-18} alkyl group or alkenyl group; R^{15} represents a C_2 or C_3 alkylene group, preferably an ethylene group; R^{16} represents a C_{1-3} alkyl group or a hydrogen atom; a is the number of 1 to 100 on the average, preferably 3 to 80, more preferably 5 to 40, still more preferably 5 to 20; T is $-O-$, $-COO-$, $-CON-$ or $-N-$, and when T is $-O-$ or $-COO-$, b is 1, and when T is $-CON-$ or $-N-$, b is 1 or 2.

[0028]

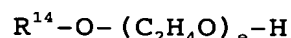


wherein R^{17} represents a linear C_{8-16} , preferably C_{10-16} ,

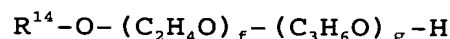
particularly preferably C₁₀₋₁₄ alkyl group; R¹⁸ represents a C₂₋₄ alkylene group, preferably an ethylene group or a propylene group, particularly preferably an ethylene group; G is a residue derived from a reducing sugar; c is the number of 0 to 6 on the average; and d is the number of 1 to 10 on the average, preferably 1 to 5, particularly preferably 1 to 2.

[0029]

Examples of the compound of the formula (3) include the following compounds:

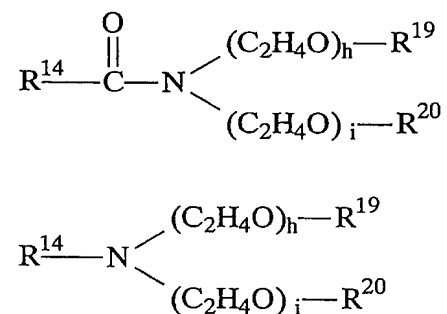


wherein R¹⁴ has the same meaning as defined above, and e is the number of 1 to 100 on the average, preferably 5 to 20.



wherein R¹⁴ has the same meaning as defined above; f and g each represent the number of 1 to 20 on the average, preferably 1 to 10; and ethylene oxide and propylene oxide may be a random or block addition product.

[0030]



[0031]

wherein R¹⁴ has the same meaning as defined above; h and i each represent the number of 0 to 40 on the average, preferably 0

to 20; $h + i$ is the number of 1 to 20 on the average, preferably 1 to 15; R^{19} and R^{20} each represent a hydrogen atom or a C_{1-3} alkyl group.

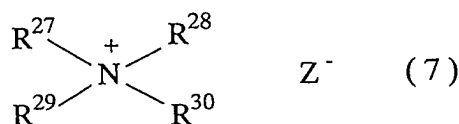
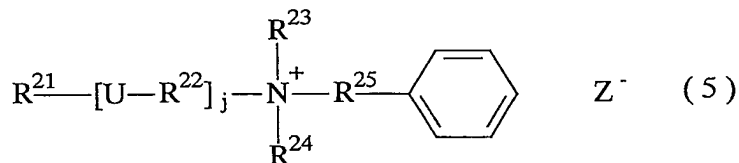
[0032]

In the compound of the formula (4), G is a residue derived from a reducing sugar, and the starting reducing sugar may be either aldose or ketose, and includes C_{3-6} sugars such as triose, tetrose, pentose and hexose. Examples of the aldose include apiose, arabinose, galactose, glucose, lyxose, mannose, aldose, idose, talose and xylose, and the ketose includes fructose. In this invention, a C_{5-6} aldopentose or an aldohexose is particularly preferable among these, and glucose is most preferable.

[0033]

In respect of the antifouling detergent effect, the cationic surfactants are preferably compounds of the formulae (5) to (7):

[0034]



[0035]

wherein R^{21} represents a C_{5-18} , preferably C_{6-14} , particularly preferably C_{8-12} , alkyl or alkenyl group, preferably an alkyl group; R^{23} and R^{24} represent a C_{1-3} alkyl group or a C_{1-3} hydroxyalkyl group; U represents $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, or

[0036]



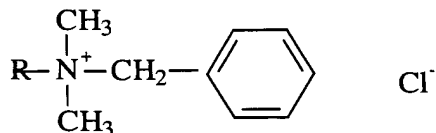
[0037]

j is an integer of 0 or 1; R^{22} represents a C_{1-6} alkylene group or $-(O-R^{31})_k-$ whereupon R^{31} represents an ethylene group or a propylene group, preferably an ethylene group, k is the number of 1 to 10 on the average, preferably 1 to 5 on the average; R^{25} represents a C_{1-5} , preferably C_{1-3} , alkylene group; R^{26} represents a C_{8-16} alkyl group; two or more (preferably two) of R^{27} , R^{28} , R^{29} and R^{30} represent a C_{8-18} , preferably C_{8-12} , alkyl group while the remainder represents a C_{1-3} alkyl group or a C_{1-3} hydroxyalkyl group; and Z^- represents an anionic group, preferably a halogen ion or a C_{1-3} alkyl sulfate ion.

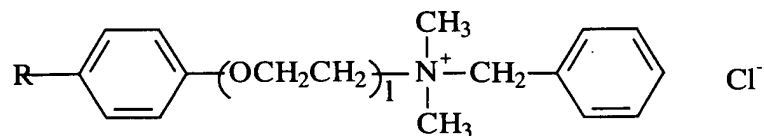
[0038]

Among the surfactants of the formulae above, the most preferable cationic surfactant in this invention includes:

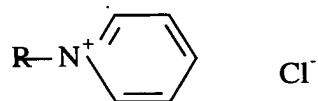
[0039]



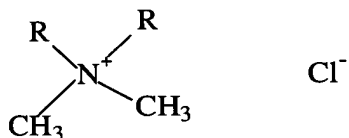
wherein R is a C₈₋₁₈, preferably C₈₋₁₄ alkyl group.



wherein R is an optionally branched C₆₋₁₀ alkyl group, and l is a number of 1 to 5 on the average.



wherein R is a C₈₋₁₂ alkyl group.

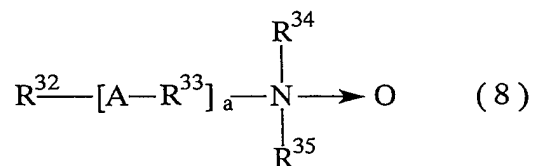


wherein R groups each represent a C₈₋₁₂ alkyl group.

[0040]

The amphoteric surfactants are preferably compounds of the following formulae (8) and (9):

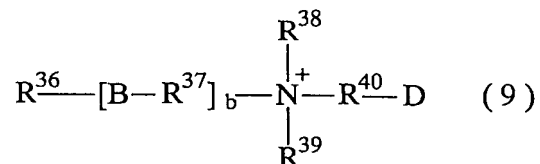
[0041]



[0042]

wherein R^{32} represents a C_{8-16} , preferably C_{10-16} , particularly preferably C_{10-14} linear alkyl or alkenyl group; R^{34} and R^{35} represent a C_{1-3} alkyl group or a C_{1-3} hydroxyalkyl group; R^{33} represents a C_{1-5} , preferably C_2 or C_3 , alkylene group; A is a group selected from $-COO-$, $-CONH-$, $-OCO-$, $-NHCO-$ and $-O-$; and a is an integer of 0 or 1, preferably 1.

[0043]



[0044]

wherein R^{36} represents a C_{9-23} , preferably C_{9-17} , particularly preferably C_{10-16} alkyl or alkenyl group; R^{37} represents a C_{1-6} , preferably C_{1-4} , particularly preferably C_2 or C_3 alkylene group; B is a group selected from $-COO-$, $-CONH-$, $-OCO-$, $-NHCO-$ and $-O-$; b is an integer of 0 or 1, preferably 0; R^{38} and R^{39} each represent a C_{1-3} alkyl group or a C_{1-3} hydroxyalkyl group, preferably a methyl group, an ethyl group or a hydroxyethyl group; R^{40} represents a C_{1-5} , preferably C_{1-3} , alkylene group which may be substituted with a hydroxy group; D is a group selected from $-COO^-$, $-SO_3^-$, and $-OSO_3^-$, among which $-OSO_3^-$ is preferable to regulate viscosity as desired or $-COO^-$ is preferable in respect of the ability to foam.

[0045]

The surfactant in this invention is preferably a nonionic surfactant and cationic surfactant in respect of the antifouling effect, more preferably a nonionic surfactant selected from the compounds of the formula (3) and the compounds of the formula (4) and a cationic surfactant selected from the compounds of the formula (5), even more preferably a nonionic surfactant selected from the compounds of the formula (4) and a cationic surfactant selected from the compounds of the formula (5).

[0046]

To confer the ability to foam in improving adhesion and a feel of the detergent effect during use, the surfactant is preferably a nonionic surfactant and amphoteric surfactant, particularly preferably a nonionic surfactant selected from the compounds of the formula (3) and the compounds of the formula (4) and an amphoteric surfactant selected from the compounds of the formula (8) and the compounds of the formula (9), still more preferably a nonionic surfactant selected from the compounds of the formula (4) and an amphoteric surfactant selected from the compounds of the formula (9).

[0047]

The component (b) is contained in an amount of preferably 0.001 to 50 mass-%, more preferably 0.005 to 30 mass-%, still more preferably 0.01 to 25 mass-%, in the antifouling detergent for hard surfaces in this invention, and when the hard surface of an object is cleaned by a spraying method of using a spray

device such as a trigger or an aerosol or by a applying method, the concentration of the component (b) is 0.001 to 10 mass-%, more preferably 0.005 to 5 mass-%, still more preferably 0.01 to 3 mass-%, while if an automatic toilet bowl cleaner that can feed a suitable amount of a detergent to water in a toilet tank by arranging the device in the tank or in an arbitrary water-feeding passage is used in a method of washing with water in a toilet tank, the component (b) is contained in an amount of 0.1 to 50 mass-%, more preferably 1 to 30 mass-%, still more preferably 5 to 25 mass-%. The concentration of the component (b) in the toilet tank is preferably 0.01 to 20 ppm, more preferably 0.1 to 10 ppm.

[0048]

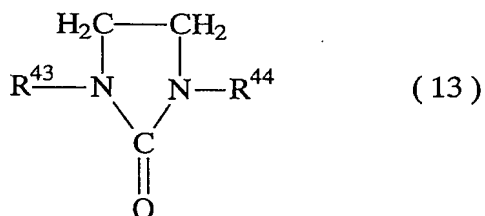
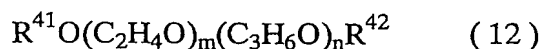
Because the antifouling effect may be lowered when an anionic surfactant is used as the component (b) in this invention, it is preferable for the antifouling effect that the content of the anionic surfactant is 75 mass-% or less, preferably 50 mass-% or less, particularly preferably 30 mass-% or less, relative to the total amount of the component (b). In particular, when the cationic surfactant and anionic surfactant represented by the formulae (5) to (7) are simultaneously used, the ratio of the anionic surfactant to the cationic surfactant ratio by mass is less than 1, particularly preferably less than 0.75.

[0049]

In this invention, a water-soluble solvent [hereinafter referred to as component (c)] is incorporated preferably as an

arbitrary component for the purpose of improving detergency against organic soils and stability during storage, and the component (c) is preferably at least one member selected from [1] a C₁₋₅ monovalent alcohol, [2] a C₄₋₁₂ polyvalent alcohol, [3] a compound represented by the formula (12) below, [4] a compound represented by the formula (13) below, and [5] a compound represented by the formula (14) below.

[0050]



[0051]

wherein R⁴¹ and R⁴² each represent a hydrogen atom, a C₁₋₈ alkyl group, a phenyl group or a benzyl group, provided that R⁴¹ and R⁴² are not simultaneously hydrogen atoms; m is the number of 0 to 10 on the average, and n is the number of 0 to 10 on the average, provided that m and n are not simultaneously 0; R⁴³ and R⁴⁴ represent a C₁₋₃ alkyl group; and R⁴⁵ represents a C₁₋₈ alkyl group.

[0052]

Generally, the C_{2-5} monovalent alcohol [1] includes ethanol, propyl alcohol and isopropyl alcohol and the like. These lower alcohols can be compounded to further improve the stability of the system at low temperatures.

[0053]

The C_{4-12} polyvalent alcohol [2] includes isoprene glycol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 1,5-pentanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol and glycerin, as well as monoalkyl glyceryl ethers having C_{3-8} alkyl groups and the like.

[0054]

The number of carbon atoms in the compound [3] represented by the formula (12) in case that R^{41} and R^{42} represent an alkyl group is particularly preferably 1 to 4. In the formula (12), the average numbers (m and n) of EO and PO molecules added are each the number of 0 to 10 on the average, and the order of addition of EO and PO is not particularly limited, and these units may be added randomly. Examples of the compound [3] include ethylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol dimethyl ether, polyoxyethylene(average number of molecules added = 2 to 3) polyoxypropylene(average number of molecules added = 2 to 3) glycol dimethyl ether, polyoxyethylene(average number of molecules added = 1 to 4) glycol phenyl ether, phenyl

carbitol, phenyl cellosolve, benzyl carbitol, etc. Among these, propylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monobutyl ether and polyoxyethylene (average number of molecules added = 1 to 4) glycol phenyl ether are preferable in respect of detergency and availability.

[0055]

Preferable examples of the compound [4] include 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone and 1,3-diethyl-2-imidazolidinone, and the compound [5] includes 3-methoxy-3-methyl butanol, 3-ethoxy-3-methyl butanol, etc.

[0056]

Among those described above, a water-soluble solvent selected from the compounds [1], [2] and [3] is preferable in respect of harmless to a base material such as plastics and rubber, and this solvent is particularly preferably a water-soluble solvent selected from ethanol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, glycerin, isoprene glycol, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monobutyl ether, and a monoalkyl glyceryl ether having a C_{3-8} alkyl group, more preferably a water-soluble solvent selected from ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, glycerin, propylene glycol monomethyl ether, pentyl glyceryl ether, and octyl glyceryl ether.

[0057]

The component (c) is contained in an amount of preferably

0.1 to 50 mass-%, more preferably 0.5 to 30 mass-%, in the antifouling detergent for hard surfaces in this invention, and when the hard surface of an object is cleaned by a spraying method of using a spray device such as a trigger or an aerosol or by a applying method, the concentration of the component (c) is 0.1 to 20 mass-%, more preferably 0.5 to 10 mass-%, particularly preferably 0.5 to 7 mass-%, while if an automatic toilet bowl cleaner that can feed a suitable amount of a detergent to water in a toilet tank by arranging the device in the tank or in an arbitrary water-feeding passage is used in a method of washing with water in a toilet tank, the component (c) is contained in an amount of 1 to 50 mass-%, more preferably 3 to 40 mass-%, still more preferably 5 to 30 mass-%. The concentration of the component (c) in the toilet tank is preferably 0.01 to 20 ppm, more preferably 0.1 to 10 ppm.

[0058]

For the purpose of dissolving inorganic soils and improving detergency and further improving the antifouling effect in this invention, a chelating agent is incorporated preferably as component (d). The chelating agent includes (d1) tripolyphosphoric acid, pyrophosphoric acid, orthophosphoric acid, hexamethaphosphoric acid, and alkali metal salts thereof, (d2) ethylenediaminetetraacetic acid, hydroxyiminodiacetic acid, dihydroxyethyl glycine, nitrilotriacetic acid, hydroxyethylenediaminetriacetic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid, triethylenetetraminehexaacetic acid, and alkali metal salts or

alkaline earth metal salts thereof, (d3) aminotrimethylenephosphonic acid, 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid, diethylenetriaminepentamethylenephosphonic acid, aminotrimethylenephosphonic acid, and alkali metal salts or alkaline earth metal salts thereof, (d4) homopolymers or copolymers of monomers selected from acrylic acid and methacrylic acid, acrylic acid-maleic acid copolymers, poly- α -hydroxyacrylic acid, and alkali metal salts thereof, (d5) one or more polyvalent carboxylic acids selected from citric acid, succinic acid, malic acid, fumaric acid, tartaric acid, malonic acid and maleic acid, and alkali metal salts thereof, (d6) alkylglycine-N,N-diacetic acid, aspartic acid-N,N-diacetic acid, serine-N,N-diacetic acid, glutamic acid diacetic acid, ethylenediaminedisuccinic acid or salts thereof, and particularly the compounds (d2), (d3) and (d5) are preferable.

[0059]

The component (d) is contained in an amount of preferably 0.1 to 20 mass-% in the antifouling detergent for hard surfaces in this invention, and when the hard surface of an object is cleaned by a spraying method of using a spray device such as a trigger or an aerosol or by an applying method, the concentration of the component (d) is preferably 0.1 to 10 mass-%, more preferably 0.3 to 7 mass-%, while if an automatic toilet bowl cleaner that can feed a suitable amount of a detergent to water in a toilet tank by arranging the device in

the tank or in an arbitrary water-feeding passage is used in a method of washing with water in a toilet tank, the component (d) is contained in an amount of preferably 0.1 to 20 mass-%, more preferably 0.1 to 10 mass-%. The concentration of the component (d) in the toilet tank is preferably 0.01 to 20 ppm.

[0060]

For the purpose of improving storage stability and improving the ability to foam during use, a hydrotropic agent can be contained in the antifouling detergent for hard surfaces in this invention. Preferable compounds include benzenesulfonic acid whose C_{1-3} alkyl group is substituted with 1 to 3 groups, and salts thereof. More preferable examples of the hydrotropic agent include p-toluenesulfonic acid, m-xylenesulfonic acid, p-cumenesulfonic acid and ethylbenzenesulfonic acid, and when salts thereof are used, sodium salts, potassium salts and magnesium salts are preferable. The content of these compounds in the antifouling detergent for hard surfaces in this invention is preferably 0.1 to 10 mass-%, more preferably 0.1 to 5 mass-%, particularly preferably 0.1 to 3 mass-%.

[0061]

For the purpose of improving usability by conferring adhesion during use, one or more water-soluble polymers can be added in this invention. The water-soluble polymers are not particularly limited, but one or more water-soluble polymers selected from those described on page 6, column 10, to page 7, column 11 in JP-A 8-209194 are preferable.

[0062]

Beside the components described above, additives incorporated into usual detergents, for example, perfumes, antimicrobial agents, viscosity regulating agents, pigments, dyes and suspending agents can be added to the antifouling detergent for hard surfaces in this invention in such a range that the effect of this invention is not deteriorated.

[0063]

When the detergent of the invention is used, the polymer as the component (a) in the form of one agent or arbitrarily divided agents combined with an arbitrary component may be dissolved or dispersed in a solvent. By combining it with an arbitrary component, the detergent of the invention can be used in the form of one or more agents as powders or tablets dissolved immediately in a solvent such as water or endowed with sustained releasability. Further, the detergent of the invention can be used in such a form that one of the component (a) and the arbitrary component is liquid, and the other is solid such as powder.

[0064]

The antifouling detergent for hard surfaces in this invention is preferably a liquid antifouling detergent comprising the component (a) and an arbitrary component, the balance being water, and when used as an automatic toilet bowl cleaner, the detergent may be solidified or gelled by using a coagulating agent such as polyethylene glycol, polyethylene glycol fatty ester, polyethylene glycol fatty diester, a fatty

acid or a salt. The content of water in the liquid antifouling detergent or the gelled antifouling detergent is preferably 10 to 99.99 mass-%, more preferably 20 to 98 mass-%. The content of water in the solid antifouling detergent is preferably 30 mass-% or less, more preferably 20 mass-% or less.

[0065]

When the antifouling detergent for hard surfaces in this invention is used, its form is not particularly limited, but it is preferable to use <1> a method of spraying an object directly with the antifouling detergent by a sprayer such as a trigger or an aerosol, <2> a method of rubbing an object with a water-absorbing flexible material impregnated with the antifouling detergent, and <3> a method of dipping an object in a solution having the antifouling detergent dissolved therein.

[0066]

In the method <1>, a trigger spray is preferable, and particularly a pressure-accumulating trigger free of sags and excellent in spray uniformity, as shown in Fig. 1 in Japanese Utility Model Application Laid-Open (JP-U) No. 4-37554, is preferably used, and the antifouling detergent is sprayed in a ratio of preferably 0.2-10 g to 100-800 cm² surface of an object. For spraying, the viscosity of the solution is 1-200 mPa·s, preferably 2-100 mPa·s.

[0067]

In the method <2>, a cloth, a nonwoven fabric or a sponge can be used as the water-absorbing flexible material, and

particularly a sponge is used in respect of the effect on removal of fouling.

[0068]

In the method <3>, it is preferred that an object is dipped in a solution prepared by diluting the conc. liquid antifouling detergent or dissolving the solid antifouling detergent. In this dipping, an object is dipped completely in the solution optionally under suitable stirring. The dipping time is 0.5 to 300 minutes, preferably 2 to 150 minutes.

[0069]

[Examples]

Example 1

5 g of antifouling detergent for hard surfaces with the composition shown in Table 1 was applied uniformly to the inside of a home toilet bowl every time the toilet was used, and the portion of the toilet bowl not storing water (hereinafter referred to as front region), the border of the water-storing portion (hereinafter referred to as water-line region), and the water-storing portion (referred to hereinafter as water-sealed region) were observed for fouling after 2 months and 4 months, and evaluated according to the following criteria for antifouling effect (antifouling performance). The results are shown in Table 1.

(Evaluation Criteria)

◎: Not fouled

○: Fouled slightly

△: Fouled a little

*: Fouled considerably

[0070]

Table 1

Component (mass %)	Present invention products												Comparative products			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-1	1-2	1-3	1-4	Antifouling performance	
	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance		
Polymer A	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×
Polymer B	—	—	—	—	0.02	0.2	1.0	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—	△
Polymer C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	△
Polymer D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	△
Polymer E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△
Surfactant A	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×
Surfactant B	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×
Surfactant C	—	—	—	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	×
Surfactant D	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	×
Surfactant E	—	—	5.0	—	—	—	—	1.0	—	2.0	—	—	—	—	—	×
Surfactant F	—	—	—	3.0	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	×
Surfactant G	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	3.0	—	—	—	—	—	×
Ethanol	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—	—	—	—	×
EDTA-4Na	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	2.0	—	—	—	—	—	×
Citric acid	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	3.0	—	—	—	—	—	×
Water	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	×
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	×
pH(20°C)																
Antifouling performance	After 2 months	front region	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
		water-line region	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
		water-sealed region	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	After 4 months	front region	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
		water-line region	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	×
		water-sealed region	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

[0071]

The components in Table 1 are as follows:

- Polymer A: diallyldimethylammonium chloride/maleic acid (molar ratio 2/1) copolymer, a weight-average molecular weight of 60,000
- Polymer B: diallyldimethylammonium chloride/maleic acid/sulfur dioxide (molar ratio 2/1/1) copolymer, a weight-average molecular weight of 30,000
- Polymer C: Merquat 280 manufactured by Calgon, that is, diallyldimethylammonium chloride/acrylic acid (molar ratio 64/36) copolymer, a weight-average molecular weight of 1,700,000
- Polymer D: Merquat 100 manufactured by Calgon, that is, diallyldimethylammonium chloride polymer, a weight-average molecular weight of 500,000
- Polymer E: Merquat 550 manufactured by Calgon, that is, diallyldimethylammonium chloride/acrylamide (molar ratio 30/70) copolymer, a weight-average molecular weight of 5,000,000
- Surfactant A: Benzethonium chloride
- Surfactant B: Didecyldimethylammonium chloride
- Surfactant C: Cocoalkyldimethyl benzylammonium chloride
- Surfactant D: Octyldimethyl benzylammonium chloride
- Surfactant E: Alkyl glycosid (whose linear alkyl group contains 12 or 14 carbon atoms, average degree of condensation

of the sugar(glucose)= 1.2 [degree of condensation of the sugar(glucose) = 1 or 2].

- Surfactant F: dodecyldimethylamine oxide
- Surfactant G: N-lauroylaminopropyl-N,N-dimethyl-N-carboxymethylammonium betaine
- EDTA-4Na: Tetrasodium ethylenediaminetetraacetate

The pH value was adjusted with an aqueous hydrochloric acid solution and/or an aqueous sodium hydroxide solution.

[0072]

Example 2

A concentrate containing the components shown in Table 2 was introduced into a toilet tank such that a solution with the composition shown in Table 2 was flushed, and the toilet bowl was used as usually in a home. The antifouling effect (antifouling performance) after 2 months was evaluated in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2. The components in Table 2 are the same as in Table 1.

[0073]

Table 2

	Present invention products								Comparative products			
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-1	2-2	2-3	2-4
Polymer A	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
Polymer B	—	—	—	—	0.2	1.0	5.0	2.0	—	—	—	—
Polymer C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
Polymer D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—
Polymer E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
Surfactant A	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Surfactant B	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Surfactant C	—	—	—	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	—	—	—	—
Surfactant E	—	—	5.0	—	—	—	—	3.0	—	—	—	—
Ethylene glycol	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Antifouling performance	front region	○	◎	◎	△	◎	◎	◎	×	○	△	○
	water-line region	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	△
	water-sealed region	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×	×

Concentration of flowing liquid (ppm)

After 2 months

[Document name] Abstract

[Abstract]

[Problems to be solved by the invention]

To provide an antifouling detergent for hard surfaces, which can be used in home to confer an excellent antifouling performance and an ability to prevent re-deposition on hard surfaces in a toilet, a bathroom and a kitchen.

[Means to solve the problem]

The antifouling detergent for hard surfaces comprises a polymer having a weight-average molecular weight of 1,000 to 80,000 wherein a monomer unit having, in molecule (a), at least one group selected from amino groups and quaternary ammonium groups is contained in an amount of 10 to 100 mol-% relative to the whole monomer units.

[Selected figure] None

Particulars of Applicant

Identification Number	[000000918]
1. Date of Changing	August 24, 1990
[Reasons of Changing]	New Registration
Address	14-10, Nihonbashi-Kayabacho 1-chome, Chuo-ku, Tokyo
Name	Kao Corporation

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 2月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-046121

[ST.10/C]:

[JP2002-046121]

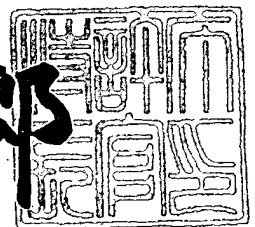
出 願 人
Applicant(s):

花王株式会社

2002年11月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3088081

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0029

【提出日】 平成14年 2月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11D 3/37

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 相原 伸

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 小松 洋介

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 佃 一訓

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 宮永 清一

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 芝 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03 (3663) 7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

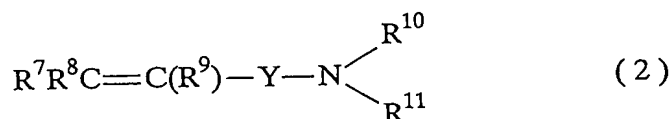
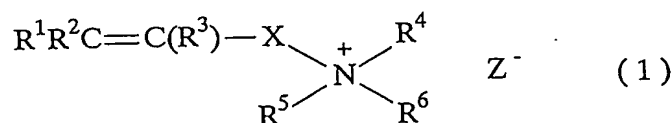
【発明の名称】 硬質表面用防汚洗浄剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 分子中に、アミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位を、全モノマー単位に対して10～100モル%有し、且つ重量平均分子量が1,000～100,000である重合体を含有する硬質表面防汚洗浄剤。

【請求項2】 アミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位が、下記一般式(1)で表される化合物及び/又は一般式(2)で表される化合物に由来する請求項1記載の硬質表面用防汚洗浄剤。

【化1】



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。 X 、 Y は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキレン基、 $-\text{COOR}^{12}-$ 、 $-\text{CONHR}^{12}-$ 、 $-\text{OCOR}^{12}-$ 、 $-\text{R}^{13}-\text{OCO}-\text{R}^{12}-$ から選ばれる基である。ここで R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。 R^4 は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-$ である。 R^5 は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、 R^6 はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、又はベンジル基であり、 R^6 がアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はベンジル基の場合は、 Z^- は陰イオンを示す。 R^6 がカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基を含む場合、 Z^- は存在せ

ず、 R^6 中のこれらの基は陰イオンとなる。 R^{10} は水素原子、炭素数１～３のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $R^7R^8C=C(R^9)-Y-$ である。 R^{11} は水素原子、炭素数１～３のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基である。〕

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質表面の防汚性、すなわち汚れの付着の防止、及び付着した汚れを容易に除去することを可能にする硬質表面用の防汚洗浄剤に関し、住居内全般、特に台所や浴室、トイレ、洗面台などの、壁や床、器具、機器などに使用した際に、中でも特にトイレの便器内に使用した際に、汚れの付着防止及び易洗浄を可能にする硬質表面用防汚洗浄剤に関する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

生活場面では様々な場所で汚れが発生する。それらの汚れを除去するために各種の洗浄剤が開発され、その洗浄力を強化すべく検討がなされてきた。これら努力により、頑固な汚れを落とすための手段が多く提案されている。

【０００３】

また、このように汚れの除去性に優れた洗浄剤を開発する一方で、汚れを付きにくくする技術及び処理を施すことで付いた汚れを落とし易くする技術（以後防汚性とする）に関する技術も多く検討されており、洗浄剤として応用する技術が見出されている。例えば、特開２００１－１８１３５３号公報、特開２００１－２７１０９４号公報、特開２００１－１８１６０１号公報には両性型高分子化合物を用いた防汚洗浄剤が開示されている。特開平９－１６９９９５号公報には、特定の陽イオン性高分子化合物を用いたトイレ用防汚洗浄剤が開示されている。また、特開平７－１０２２９９号公報には塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリルアミドの共重合体を含むトイレ用洗浄剤が開示されている。

【０００４】

これら公報に開示されている技術は、陽イオン基を有する高分子化合物を硬質

表面に吸着させて防汚効果を発現しているものであり、使用初期の段階では優れた防汚効果を示す。しかしながら、長期間にわたり使用を繰り返すうちに逆に汚れが硬質表面に付着しやすくなる、いわゆる再汚染という現象が起こることが判り、これを解決することが求められる。

【0005】

従って本発明の課題は、家庭で使用でき、トイレ、浴室、台所まわりなどの硬質表面の洗浄において、優れた防汚性を付与できると共に、繰り返し使用しても再汚染を引き起こさない硬質表面用防汚洗浄剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) 分子中に、アミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位を、全モノマー単位に対して10～100モル%有し、且つ重量平均分子量が1,000～100,000である重合体〔以下、(a)成分という〕を含有する硬質表面防汚洗浄剤を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

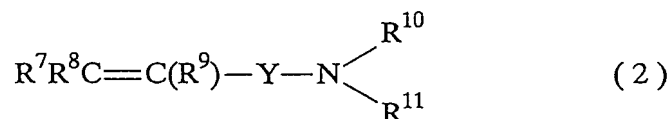
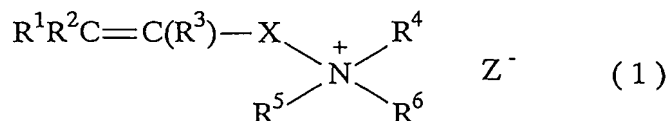
本発明で用いる(a)成分は、分子中にアミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位（以下モノマー単位Aという）を有し、重量平均分子量が1,000～100,000、好ましくは1,000～80,000、更に好ましくは2,000～80,000、最も好ましくは5,000～60,000の重合体である。重量平均分子量が本発明の範囲に満たない場合には満足できる防汚効果を得ることができず、本発明の範囲を超えると、繰り返し使用において再汚染を引き起こし、使用当初は優れた防汚効果を示すが、使用を繰り返すと汚れが付着しやすくなる。これは特に便器内の汚れにおいて顕著である。この理由については定かではないが、分子量の大きい重合体の場合、硬質表面に重合体が体積され、それが逆に汚れを取りこむ原因となることが考えられる。この重量平均分子量はアセトニトリルと水の混合溶媒（リン酸緩衝液）を展開溶媒とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリエチレングリコールを標準物質として求めたものである。

【0008】

モノマー単位Aを構成するために用いられるモノマーとしては、下記一般式（1）の化合物及び一般式（2）の化合物から選ばれる1種以上が好適である。

【0009】

【化2】



【0010】

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。 X 、 Y は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキレン基、 $-\text{COOR}^{12}-$ 、 $-\text{CONHR}^{12}-$ 、 $-\text{OCOR}^{12}-$ 、 $-\text{R}^{13}-\text{OCO}-\text{R}^{12}-$ から選ばれる基である。ここで R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。 R^4 は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-$ である。 R^5 は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、 R^6 はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、又はベンジル基であり、 R^6 がアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はベンジル基の場合は、 Z^- は陰イオンを示す。 R^6 がカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基を含む場合、 Z^- は存在せず、 R^6 中のこれらの基は陰イオンとなる。 Z^- の陰イオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオン、ヒドロキシイオンを挙げることができる。 R^{10} は水素原子、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $\text{R}^7\text{R}^8\text{C}=\text{C}(\text{R}^9)-\text{Y}-$ である。 R^{11} は水素原子、

炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基である。】。

【0011】

一般式(1)の化合物として具体的に好ましいものはアクリロイル(又はメタクリロイル)アミノアルキル(炭素数1～5)－N, N, N－トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、アクリロイル(又はメタクリロイル)オキシアルキル(炭素数1～5)－N, N, N－トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、N－(ω－アルケニル(炭素数2～10))－N, N, N－トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、N, N－ジ(ω－アルケニル(炭素数2～10))－N, N－ジアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩が好ましく、特にジアリルジメチルアンモニウム塩が良好である。

【0012】

一般式(2)の化合物として具体的に好ましいものはアクリロイル(又はメタクリロイル)アミノアルキル(炭素数1～5)－N, N－ジアルキル(炭素数1～3)アミン、アクリロイル(又はメタクリロイル)オキシアルキル(炭素数1～5)－N, N－ジアルキル(炭素数1～3)アミン、N－(ω－アルケニル(炭素数2～10))－N, N－ジアルキル(炭素数1～3)アミン、N, N－ジ(ω－アルケニル(炭素数2～10))－N－アルキル(炭素数1～3)アミン、アリルアミン、ジアリルメチルアミン、ジアリルアミンが好適であり、特にジアリルメチルアミン塩、アリルアミン、ジアリルメチルアミン、ジアリルアミン、アクリロイル(又はメタクリロイル)アミノプロピル－N, N－ジメチルアミン、アクリロイル(又はメタクリロイル)オキシエチル－N, N－ジメチルアミンが良好である。モノマー単位Aは全モノマー単位に対して、10～100モル%、好ましくは20～100モル%、より好ましくは30～90モル%の割合で含まれる。

【0013】

本発明の(a)成分は、モノマー単位A(複数種であってもよい)からなる重合体のみならず、モノマー単位A(複数種であってもよい)と他のモノマー単位(以下、モノマー単位Bとする)とから構成された重合体であってもよい。この場合、モノマー単位Aとモノマー単位B(複数種であってもよい)との配列様式

は、ブロック、交互、周期、統計（ランダムを含む）、グラフト型の何れであってもよい。

【0014】

モノマー単位Aとモノマー単位Bとから構成される重合体は、例えば、それぞれの前駆体モノマーを共重合することによって得ることができる。この場合、モノマー単位Bとしては、下記のモノマー群（i）～（v）から選ばれるモノマー由来のモノマー単位が好ましく、（i）～（iii）又は（v）記載のモノマー由来のモノマー単位がより好ましく、特に防汚効果の点から（i）、（ii）又は（v）のモノマー由来のモノマー単位が好ましく、中でも（i）のモノマー由来のモノマー単位が最も好ましく、これらの中でもアクリル酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩、メタクリル酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩、マレイン酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩が好ましい。ここで（i）のモノマー由来のモノマー単位の対イオンは、含有する重合体のカチオン基部分であっても良い。また、金属材料の腐食性を防止するために（v）のモノマー由来のモノマー単位を用いることが好ましく、（i）と（v）のモノマー由来のモノマー単位を含有した共重合体が防汚性と腐食性を同時に備え特に好ましい。

【0015】

（i）アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩、アリルスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、リン酸モノ- ω -メタクリロイルオキシアルキル（炭素数1～12）から選ばれる陰イオン基含有化合物。

【0016】

（ii）アクリル（又はメタクリル）アミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N,N-ジメチルアクリル（又はメタクリル）アミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N,N-ジメチルアミノメチルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミ

ド、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドンから選ばれるアミド基含有化合物

(iii) アクリル酸（又はメタクリル酸）アルキル（炭素数1～5）、アクリル酸（又はメタクリル酸）2-ヒドロキシエチル、アクリル酸（又はメタクリル酸）-N, N-ジメチルアミノアルキル（炭素数1～5）、酢酸ビニルから選ばれるエステル基含有化合物

(iv) エチレン、プロピレン、N-ブチレン、イソブチレン、N-ペンテン、イソペンテン、2-メチル-1-ブテン、N-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンから選ばれる化合物

(v) 二酸化硫黄。

【0017】

モノマー単位Aとモノマー単位Bを有する重合体は前記のような共重合による合成方法の他、モノマー単位Aを含む重合体に前記(i)～(v)のモノマー、特に好ましくは前記(i)、(ii)のモノマーをグラフト重合して得てもよい。また、前記(i)～(v)のモノマーを含む重合体に前記一般式(1)のモノマー及び／又は一般式(2)のモノマーをグラフト重合して得てもよいし、前記(i)～(v)のモノマーを含む重合体、特に好ましくは前記(i)、(ii)のモノマーを含む重合体に前記一般式(2)のモノマーをグラフト重合した後、これを4級化してもよい。

【0018】

本発明の(a)成分を構成する重合体はいかなる重合法によって得てもよいが、ラジカル重合法が特に好ましく、塊状、溶液、又は乳化系にてこれを行うことができる。ラジカル重合は加熱によりこれを開始してもよいが、開始剤として、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、などのアゾ系開始剤、過酸化水素及び、過酸化ベンゾイル、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロ

パーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過安息香酸などの有機過酸化物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素－ Fe^{3+} などのレドックス開始剤、など既存のラジカル開始剤を用いてもよいし、光増感剤の存在／又は非存在下での光照射や、放射線照射により重合を開始させてもよい。

【0019】

本発明の（a）成分は、モノマー単位Aの単一重合体並びにモノマー単位A及びモノマー単位Bのコポリマーから選ばれる重合体の複数種の混合物であってもよい。製造方法としては、特公昭53-25599号公報を参考にすることができる。

【0020】

本発明の（a）成分における、より好ましい構成は、モノマー単位Aとモノマー単位Bの合計が全モノマー単位に対して50～100モル%のものであり、最も好ましくはモノマー単位A、Bのモル比が、モノマー単位A/[モノマー単位A＋モノマー単位B]＝0.3～0.99のものであり、特には0.4～0.95のものであり、更に好ましくは0.5～0.9である。

【0021】

本発明の本発明の硬質表面用防汚洗浄剤は、防汚性を著しく阻害しない限りにおいて、（a）成分以外の他の水溶性重合体を含有していてもよい。

【0022】

（a）成分は、本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に好ましくは0.01～35質量%、より好ましくは0.02～25質量%含有され、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、（a）成分の濃度は0.01～10質量%、より好ましくは0.02～5質量%、更に好ましくは0.05～2質量%である。一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、2～35質量%、より好ましくは3～25質量%、更に好ましくは4～15質量%含有される。なおタンク内の（a）成分

の濃度は0.05～15ppm（質量比、以下同様）が好ましく、さらに0.1～10ppmが好ましい。

【0023】

本発明の防汚洗浄剤の20℃におけるpHは、好ましくは2～12、より好ましくは3～11、特に好ましくは5～8が防汚洗浄効果の点から好適である。pH調節剤としては塩酸や硫酸など無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸などの酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン塩など、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤を、単独もしくは複合して用いても構わない。また、これらの酸剤とアルカリ剤を組み合わせる緩衝剤系として用いても構わない。

【0024】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤には、防汚洗浄効果を高める目的や、使用時の洗浄効果感や付着性を高めるための起泡性を付与する目的から界面活性剤（以下（b）成分という）を含有することが好ましい。界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤から選ばれる1種以上が好ましい。

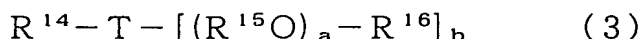
【0025】

陰イオン界面活性剤としてはアルキル基の炭素数8～18のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン（平均付加モル数1～10）アルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン（平均付加モル数1～10）アルキルエーテル酢酸塩等を挙げることができ、中でも、アルキル基の炭素数10～15のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル基の炭素数8～14アルキル硫酸エステル塩、アルキル基の炭素数10～14のポリオキシエチレン（平均付加モル数1～5）アルキルエーテル硫酸エステル塩が好ましい。また塩としてはナトリウム塩またはカリウム塩が好ましい。

【0026】

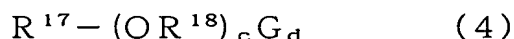
非イオン界面活性剤としては下記一般式(3)の化合物及び／又は一般式(4)の化合物が防汚洗浄効果の点から好ましい。

【0027】



〔式中、 R^{14} は、炭素数8～20、好ましくは10～18のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{15} は炭素数2又は3のアルキレン基であり、好ましくはエチレン基である。 R^{16} は、炭素数1～3のアルキル基、又は水素原子である。 a は1～100、好ましくは3～80、より好ましくは5～40、特に好ましくは5～20の数を示す。 T は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON-$ 又は $-N-$ であり、 T が $-O-$ 又は $-COO-$ の場合は b は1であり、 T が $-CON-$ 又は $-N-$ の場合は b は1又は2である〕。

【0028】



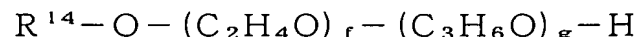
〔式中、 R^{17} は直鎖の炭素数8～16、好ましくは10～16、特に好ましくは10～14のアルキル基、 R^{18} は炭素数2～4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、特にエチレン基であり、 G は還元糖に由来する残基、 c は平均値0～6の数、 d は平均値1～10、好ましくは1～5、特に好ましくは1～2の数を示す。〕。

【0029】

一般式(3)の化合物の具体例として以下の化合物を挙げることができる。



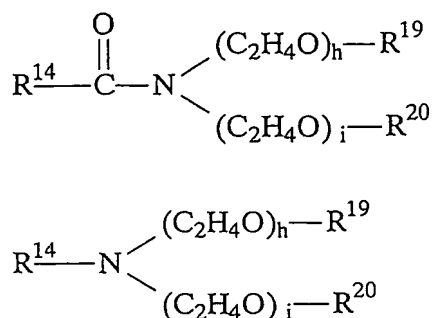
〔式中、 R^{14} は前記の意味を示す。 e は1～100、好ましくは5～20の数である。〕



〔式中、 R^{14} は前記の意味を示す。 f 及び g はそれぞれ独立に1～20、好ましくは1～10の数であり、 EO とプロピレンオキシドはランダムあるいはブロック付加体であってもよい。〕

【0030】

【化 3】



【0 0 3 1】

〔式中、 R^{14} は前記の意味を示す。 h 及び i はそれぞれ独立に0～40、好ましくは0～20の数であり、 $h+i$ は1～20、好ましくは1～15の数である。 R^{19} 、 R^{20} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。〕

【0 0 3 2】

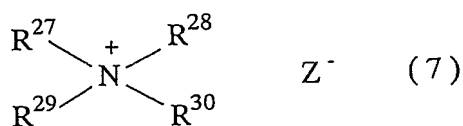
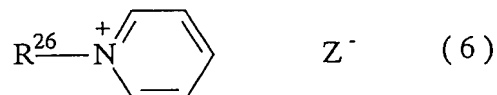
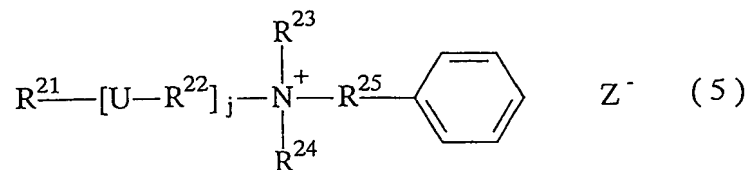
一般式（4）の化合物において、 G は還元糖に由来する残基であり、原料の還元糖としては、アルドースとケトースの何れであっても良く、また、炭素数が3～6個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースを挙げることができる。アルドースとして具体的にはアピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができ、ケトースとしてはフラクトースを挙げることができる。本発明ではこれらの中でも特に炭素数5又は6のアルドペントースあるいはアルドヘキソースが好ましく中でもグルコースが最も好ましい。

【0 0 3 3】

陽イオン界面活性剤としては下記一般式（5）～一般式（7）の化合物が防汚効果の点から好ましい。

【0 0 3 4】

【化4】



【0035】

[式中、 R^{21} は炭素数5～18、好ましくは6～14、特に好ましくは8～12のアルキル基、又はアルケニル基、好ましくはアルキル基であり、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。Uは $-\text{COO}-$ 、 $\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、

【0036】

【化5】



【0037】

である。 j は0又は1の数である。 R^{22} は、炭素数1～6のアルキレン基、又は $-(\text{O}-R^{31})_k-$ である。ここで R^{31} はエチレン基もしくはプロピレン基、好ましくはエチレン基であり、 k は1～10、好ましくは1～5の数である。 R^{25} は炭素数1～5、好ましくは1～3のアルキレン基である。 R^{26} は炭素数8～16のアルキル基である。また、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} はこれらの内2つ以上（好ましくは2つ）は炭素数8～18、好ましくは8～12のアルキル基であ

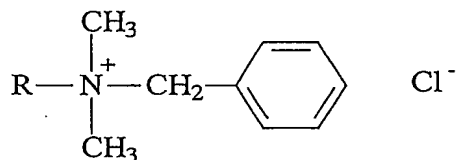
り、残りが炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。さらにZ⁻は陰イオン基、好ましくはハロゲンイオン又は炭素数1～3のアルキル硫酸イオンである。】。

【0038】

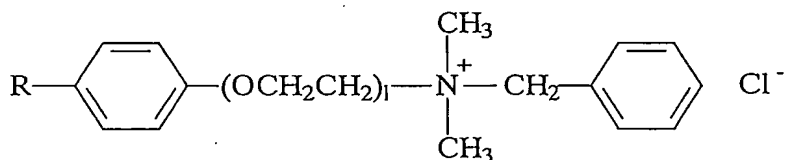
上記一般式のうち本発明の最も好ましい陽イオン界面活性剤としては下記のもの
を挙げることができる。

【0039】

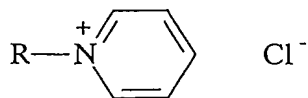
【化6】



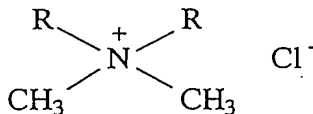
〔Rは炭素数8～18、好ましくは8～14のアルキル基〕



〔Rは分岐していてもよい炭素数6～10のアルキル基、
lは1～5の数〕



〔Rは炭素数8～12のアルキル基〕



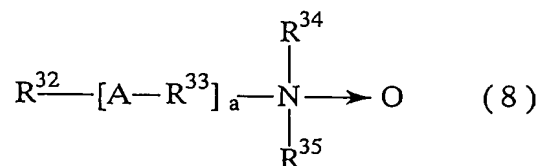
〔Rはそれぞれ独立して、炭素数8～12のアルキル基〕

【0040】

両性界面活性剤としては下記一般式(8)の化合物、及び一般式(9)の化合物が好ましい。

【0041】

【化7】

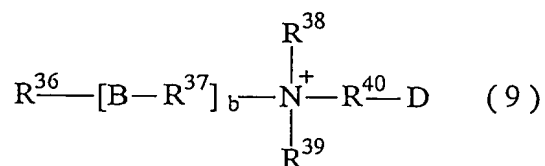


【0042】

[式中、 R^{32} は炭素数8～16、好ましくは10～16、特に好ましくは10～14の直鎖アルキル基又はアルケニル基であり、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。 R^{33} は炭素数1～5、好ましくは2又は3のアルキレン基である。Aは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ から選ばれる基であり、aは0又は1、好ましくは1の数である。]

【0043】

【化8】



【0044】

[式中、 R^{36} は炭素数9～23、好ましくは9～17、特に好ましくは10～16のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{37} は炭素数1～6、好ましくは1～4、特に好ましくは2又は3のアルキレン基である。Bは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ から選ばれる基であり、bは0又は1、好ましくは0である。 R^{38} 、 R^{39} は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアル

キル基又はヒドロキシアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基又はヒドロキシエチル基であり、 R^{40} はヒドロキシ基で置換していてもよい炭素数１～５、好ましくは１～３のアルキレン基である。Dは $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ から選ばれる基であり、特に $-SO_3^-$ が目的の粘度に調整するために、 $-COO^-$ が起泡性の点で良好である。】。

【００４５】

本発明では、防汚効果の点から非イオン界面活性剤及び陽イオン界面活性剤が好ましく、特に一般式（３）の化合物及び一般式（４）の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式（５）の化合物から選ばれる陽イオン界面活性剤が好ましく、さらに一般式（４）の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式（５）の化合物から選ばれる陽イオン界面活性剤が好ましい。

【００４６】

使用時の洗浄効果感や付着性を高めるための起泡性を付与するためには、非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤が好ましく、特に一般式（３）の化合物及び一般式（４）の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式（８）の化合物及び一般式（９）の化合物から選ばれる両性界面活性剤が好ましく、さらに一般式（４）の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式（９）の化合物から選ばれる両性界面活性剤が好ましい。

【００４７】

（ｂ）成分は本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に、好ましくは０．００１～５０質量％、特に好ましくは０．００５～３０質量％、さらに好ましくは０．０１～２５質量％含有されることが好適であり、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、（ｂ）成分の濃度は０．００１～１０質量％、より好ましくは０．００５～５質量％、さらに好ましくは０．０１～３質量％であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、０．１～５０質量％、より好ましくは１～３０質量％、更に好ましくは５～２５質量％含有される。なおタンク内の（ｂ）成分の

濃度は0.01～20ppmが好ましく、特に0.1～10ppmが好ましい。

【0048】

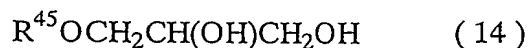
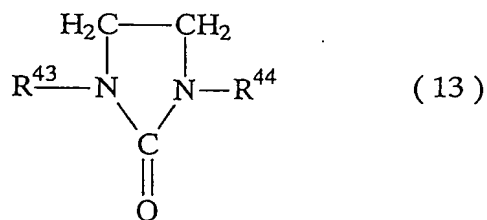
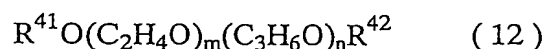
本発明で（b）成分として陰イオン界面活性剤を用いる場合、防汚効果を低下させる場合があるため、陰イオン界面活性剤の含有量は（b）成分の全量に対して75質量%以下、好ましくは50質量%以下、特に好ましくは30質量%以下であることが、防汚効果の点から好ましい。特に、一般式（5）～（7）で示される陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤を併用する場合、これら陽イオン界面活性剤の質量1に対して陰イオン界面活性剤の割合は質量比で1未満、特に0.75未満であることが好ましい。

【0049】

本発明では、任意成分の成分として、有機汚れに対する洗浄力向上の目的や貯蔵時の安定性の目的で水溶性溶剤〔以下（c）成分とする〕を配合することが好ましく、〔1〕炭素数1～5の1価アルコール、〔2〕炭素数4～12の多価アルコール、〔3〕下記の一般式（12）で表される化合物、〔4〕下記の一般式（13）で表される化合物及び〔5〕下記の一般式（14）で表される化合物から選ばれる一種以上が好ましい。

【0050】

【化9】



【0051】

〔式中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示すが、 R^{41} 及び R^{42} の双方が水素原子となる場合を除く。 m は0～10の数を、 n は0～10の数を示すが、 m 及び n の双方が0である場合を除く。 R^{43} 及び R^{44} は炭素数1～3のアルキル基を示す。 R^{45} は炭素数1～8のアルキル基を示す。〕。

【0052】

〔1〕の炭素数2～5の1価アルコールとしては、一般的にエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールが挙げられる。これらの低級アルコールを配合することにより低温における系の安定性を更に向上させることができる。

【0053】

〔2〕の炭素数4～12の多価アルコールとしては、イソプレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリンの他、アルキル基の炭素数が3～8のモノアルキルグリセリルエーテル等が挙げられる。

【0054】

〔3〕の化合物は、一般式(12)において、 R^{41} 、 R^{42} がアルキル基である場合の炭素数は1～4が特に好ましい。また、一般式(12)中、EO及びPOの平均付加モル数の m 及び n は、それぞれ0～10の数であるが、EOとPOの付加順序は特に限定されず、ランダム付加したものであってもよい。〔3〕の化合物の具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(平均付加モル数=2～3)ポリオキシプロピレン(平均付加モル数=2～3)グリコールジメチルエーテル、ポリオ

キシエチレン（平均付加モル数＝1～4）グリコールフェニルエーテル、フェニルカルビトール、フェニルセロソルブ、ベンジルカルビトール等が挙げられる。このうち、洗浄力及び使用感の点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリオキシエチレン（平均付加モル数＝1～4）グリコールフェニルエーテルが好ましい。

【0055】

また、〔4〕の化合物としては、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジエチル－2－イミダゾリジノンが好適なものとして例示され、〔5〕の化合物としては3－メトキシ－3－メチルブタノール、3－エトキシ－3－メチルブタノール等が好ましい。

【0056】

これらのなかでも基材に対する損傷性の点から〔1〕、〔2〕及び〔3〕の化合物から選ばれる水溶性溶剤が好ましく、特にエタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル及びアルキル基の炭素数が3～8のモノアルキルグリセリルエーテルから選ばれる水溶性溶剤が好ましく、さらにエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ペンチルグリセリルエーテル、オクチルグリセリルエーテルから選ばれる水溶性溶剤が好ましい。

【0057】

（c）成分は本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に好ましくは0.1～50質量％、更に好ましくは0.5～30質量％含有され、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、（c）成分の濃度は0.1～20質量％、より好ましくは0.5～10質量％、特に好ましくは0.5～7質量％であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設け

ることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、１～５０質量％、より好ましくは３～４０質量％、更に好ましくは５～３０質量％含有される。なおトイレのタンク内の（ｃ）成分の濃度は０．０１～２０ｐｐｍが好ましく、さらに０．１～１０ｐｐｍが好ましい。

【００５８】

本発明では無機汚れを溶解し、洗浄力を向上させる目的や防汚効果をさらに向上する目的で、さらに（ｄ）成分として、キレート剤を配合することが好ましい。キレート剤としては（ｄ１）トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸及びこれらのアルカリ金属塩、（ｄ２）エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、（ｄ３）アミノトリメチレンホスホン酸、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、（ｄ４）アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれるモノマーの単一重合体又は共重合体、アクリル酸－マレイン酸共重合体、ポリ α －ヒドロキアクリル酸及びこれらのアルカリ金属塩、（ｄ５）クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸から選ばれる多価カルボン酸及びこれらのアルカリ金属塩から選ばれる１種以上、（ｄ６）アルキルグリシン－Ｎ，Ｎ－ジ酢酸、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－ジ酢酸、セリン－Ｎ，Ｎ－ジ酢酸、グルタミン酸二酢酸、エチレンジアミンジコハク酸又はこれらの塩が好ましく、特に（ｄ２）、（ｄ３）、（ｄ５）の化合物が好ましい。

【００５９】

（ｄ）成分は本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に好ましくは０．１～２０質量％含有され、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、（ｄ）成分の濃度は好

ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.3～7質量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリナーに用いる場合は、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%含有される。なおトイレのタンク内の(d)成分の濃度は0.01～20ppmが好ましい。

【0060】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤は、貯蔵安定性を向上させる目的や使用時の起泡性を高める目的でハイドロトロップ剤を含有することができる。具体的に好ましい化合物としては炭素数1～3のアルキル基が1～3個置換したベンゼンスルホン酸又はその塩を挙げることができる。より具体的に好ましい例としては、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、p-クメンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸であり、塩を用いる場合にはナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩が良好である。これらの含有量は、本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%が好適である。

【0061】

本発明では使用時の付着性を持たせ使いやすさ向上の目的で、水溶性高分子の1種以上を添加することが出来る。水溶性高分子としては特に限定されるものではないが、特開平8-209194号公報6頁10欄～7頁11欄に記載の水溶性高分子から選ばれる1種以上が好ましい。

【0062】

本発明の硬表面用防汚洗浄剤には、上記成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で通常の洗浄剤に配合されている添加剤、例えば香料、抗菌剤、粘度調整剤、顔料、染料、懸濁剤などを添加することができる。

【0063】

本発明を使用する際には、(a)成分の重合体を、溶媒中に一剤として溶解または分散させても、任意成分との組み合わせによる、任意の剤数にしても構わない。また、任意成分を組み合わせることにより、水などの溶媒に対して、直ちに

溶解する、あるいは徐放性を付与した、一剤以上の粉末や錠剤の形状で用いても構わない。さらに、（a）成分あるいは任意成分のいずれかが液状で他方が粉末などの固体状で用いることもできる。

【００６４】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤は、（a）成分及び任意成分を含有し残部が水の液体防汚洗浄剤であることが好ましく、オートクリーナーとして用いる場合は、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸ジエステル、脂肪酸、又は塩等の凝固剤を用いて固体状もしくはゲル状としてもよい。水の含有量は液体防汚洗浄剤又はゲル状防汚洗浄剤の場合は好ましくは１０～９９．９９質量％、より好ましくは２０～９８質量％である。固体状防汚洗浄剤の場合は好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下である。

【００６５】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤の使用時の形態は、特に問わないが、①トリガーやエアゾール等のスプレーヤーを用いて直接対象物にスプレーする方法、②吸水性の可撓性材料に防汚洗浄剤を染み込ませ対象物を擦る方法、及び③防汚洗浄剤を溶解させた溶液に対象物を浸漬させる方法が好適である。

【００６６】

①の方法では、トリガー式スプレーが好ましく、特に実開平４－３７５５４号公報の第１図に示されているような液垂れや噴霧の均一性に優れる蓄圧式トリガーを用いることが良好であり、対象物１００～８００ｃｍ^２に対して、好ましくは０．２～１０ｇの割合でスプレーすることが好ましい。また、スプレー性の点から溶液の粘度は１～２００ｍＰａ・ｓ、好ましくは２～１００ｍＰａ・ｓが良好である。

【００６７】

②の方法では、吸水性の可撓性材料として布、不織布、スポンジ等を使用することができ、特にスポンジを使用することが汚れ除去効果の点で好ましい。

【００６８】

③の方法では、濃縮液体防汚洗浄剤または固体状防汚洗浄剤を希釈した溶液を

調製し、対象物を浸漬させることが好ましい。ここで、浸漬とは対象物が完全に浸される状態であり静置してもよく適度に攪拌を加えてもよい。浸漬時間としては0.5～300分、好ましくは2～150分が好適である。

【0069】

【実施例】

実施例1

表1に示す組成の硬質表面用防汚洗浄剤を、洋式便器を使用している家庭で、トイレを使用する毎に便器内に5g均一になるように塗布し、便器内の水がたまっていない部分（以下前庭部とする）、水がたまっている部分の境目（以下喫水部とする）、水がたまっている中の部分（以下水封部とする）について汚れの付着状況を2ヶ月後、4ヶ月後と観察し、汚れ防止効果（防汚性）について以下の基準で評価を行った。結果を表1に示す。

（評価基準）

- ◎：汚れが付いていない。
- ：汚れが僅かに付いている。
- △：汚れが少し付いている。
- ×：汚れがかなり付いている。

【0070】

【表1】

	本発明品										比較品			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-1	1-2	1-3	1-4
重合体A	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体B	—	—	—	—	0.02	0.2	1.0	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—
重合体C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—
重合体D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
重合体E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—
界面活性剤A	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性剤B	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性剤C	—	—	—	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—	—	—	—	0.05
界面活性剤D	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—
界面活性剤E	—	—	5.0	—	—	—	—	1.0	—	2.0	—	—	—	—
界面活性剤F	—	—	—	3.0	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—
界面活性剤G	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	3.0	—	—	—	—
エタノール	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—	—	5.0
EDTA-4Na	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	2.0	—	—	—	—
クエン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	3.0	—	—	—	—
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH(20℃)														
防汚性	前庭部	○	○	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	○	○	○	×
	喫水部	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	水封部	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○
	前庭部	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	×
	喫水部	△	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	△	△	△	△
	水封部	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	△

【0071】

表1中の成分は次の通りである。

- ・重合体A：塩化ジアリルジメチルアンモニウムとマレイン酸(モル比2／1)の

共重合体、重量平均分子量6万

・重合体B：塩化ジアリルジメチルアンモニウムとマレイン酸と二酸化硫黄(モル比2/1/1)の共重合体、重量平均分子量3万

・重合体C：マーコート280、Calgon社製、塩化ジアリルジメチルアンモニウムとアクリル酸(モル比64/36)の共重合体、重量平均分子量170万

・重合体D：マーコート100、Calgon社製、塩化ジアリルジメチルアンモニウムの重合体、重量平均分子量50万

・重合体E：マーコート550、塩化ジアリルジメチルアンモニウムとアクリルアミド(モル比30/70)共重合体、Calgon社製、重量平均分子量500万

・界面活性剤A：塩化ベンゼトニウム

・界面活性剤B：塩化ジデシルジメチルアンモニウム

・界面活性剤C：塩化ココアルキルジメチルベンザルコニウム

・界面活性剤D：塩化オクチルジメチルベンザルコニウム

・界面活性剤E：アルキルグルコシド(直鎖アルキル基の炭素数が12と14の混合物、糖平均縮合度1.2[縮合度1と2の混合物])

・界面活性剤F：ドデシルジメチルアミンオキシド

・界面活性剤G：N-ラウロイルアミノプロピル-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン

・EDTA-4Na：エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩

また、pHは、塩酸水溶液及び/又は水酸化ナトリウム水溶液で調整した。

【0072】

実施例2

表2に示す組成の液が流れるように、トイレのタンク内に表2の成分の濃縮液を投入し、洋式便器を使用している家庭でトイレを通常通り使用した。2ヶ月後の汚れ防止効果(防汚性)について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表2に示す。なお、表2中の成分は表1と同じものである。

【0073】

【表2】

		本発明品								比較品				
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-1	2-2	2-3	2-4	
流出液中 の濃度 (ppm)	重合体A	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重合体B	—	—	—	—	0.2	1.0	5.0	2.0	—	—	—	—	
	重合体C	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	
	重合体D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重合体E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	
	界面活性剤A	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	
	界面活性剤B	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	界面活性剤C	—	—	—	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	—	—	—	—	
	界面活性剤E	—	—	5.0	—	—	—	—	3.0	—	—	—	—	
防汚性	エチレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	2ヶ月後	前庭部	○	○	◎	◎	△	◎	◎	◎	×	○	△	○
		喫水部	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	△
		水封部	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 家庭で使用でき、トイレ、浴室、台所まわりなどの硬質表面に対し、優れた防汚性と再汚染防止性を付与できる硬質表面用防汚洗浄剤を提供する。

【解決手段】 (a) 分子中に、アミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位を、全モノマー単位に対して10～100モル%有し、且つ重量平均分子量が1,000～100,000である重合体を含有する硬質表面防汚洗浄剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社